

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 1 8 8 6 6 3

(43) 【公開日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 7 月 2 3 日

(54) 【発明の名称】 基材の表面処理方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】 C08J 7/18 CEW  
7/04 S // C08F255/00  
MQC

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 1

【出願形態】 OL

【全頁数】 5

(21) 【出願番号】 特願平 7 - 3 9 4 9

(22) 【出願日】 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 1 月 1 3 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 2 1 7 4

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 【発明者】

【氏名】 野口 順子

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 湯浅 基和

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 188663

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) July 23 days

(54) [Title of Invention] SURFACE TREATMENT METHOD OF SUBSTRATE

(51) [International Patent Classification 6th Edition] C08J 7/18 CEW 7/04 S // C08F255/00 MQC

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 1

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 5

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 3949

(22) [Application Date] 1995 (1995) January 13 days

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000002174

[Name] SEKISUI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-6024)

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nishitenma 2-44

(72) [Inventor]

[Name] Noguchi Junko

[Address] Inside of Osaka Prefecture Mishima-gun Shimamoto-ho Momoyama 2 - 1 Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-6024)

(72) [Inventor]

[Name] Yuasa Motokazu

[Address] Inside of Osaka Prefecture Mishima-gun Shimamoto-ho Momoyama 2 - 1 Sekisui Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-

(72) 【発明者】

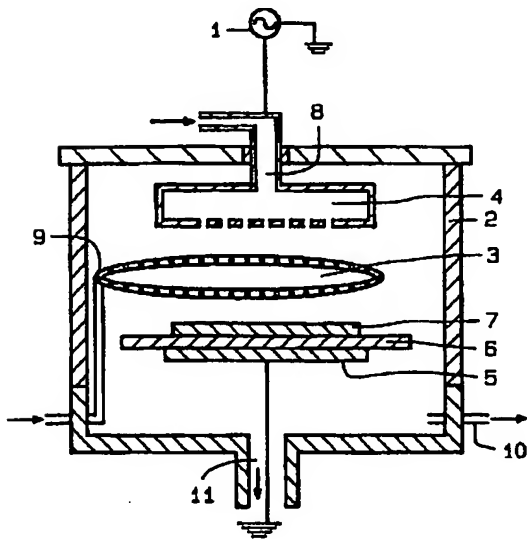
【氏名】河合 重征

【住所又は居所】大阪府三島郡島本町百山2-1 積水

(57) 【要約】

【目的】基材表面上に優れた撥水性能を付与すると共に、その撥水性能を長期間にわたって維持可能な基材の表面処理方法を提供する。

【構成】基材7の表面にモノマーを付着させる第1の工程と、該基材を少なくとも一方の対向面に固体誘電体6を装着した対向金属電極4、5間に配置し、不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスの雰囲気中、大気圧近傍の圧力で、該基材7表面に金属電極間に電圧を印加して発生した放電プラズマを接触させ基材7表面にフッ素を含む層を形成する第2の工程からなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基材の表面にモノマーを付着させる第1の工程と、該基材を少なくとも一方の対向面に固体誘電体を装着させた相対する金属電極間に配置した後、該基材を不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスの雰囲気中に置き、大気圧近傍の圧力で、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生した放電プラズマを接触させ基材表面にフッ素を含む層を形成する第2の工程からなる

6024)

(72) [Inventor]

[Name] Kawai Shigemasa

(57) [Abstract]

[Objective] As water repelling ability which is superior on substrate surface is granted, surface treatment method of the sustainable substrate is offered water repelling ability over long period.

[Constitution] In surface of substrate 7 monomer first step which deposits. Arranging said substrate between metal counterelectrode 4,5 which mounts solid dielectric 6 in the opposing surface of at least one in atmosphere of mixed gas of inert gas and the fluorine containing gas, with pressure of atmospheric pressure vicinity, in said substrate 7 surface applying doing the voltage between metal electrode and plasma discharge which occurs contacting it consists of second step which forms layer which includes fluorine in substrate 7 surface.

[Claim(s)]

[Claim 1] In surface of substrate monomer first step which deposits. In opposing surface of at least one solid dielectric was mounted arranged said substrate between metal electrode which faces rear, Putting said substrate in atmosphere of mixed gas of inert gas and the fluorine containing gas, under pressure of atmospheric pressure vicinity, in said substrate surface applying doing the voltage between metal electrode and plasma discharge

ことを特徴とする基材の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は基材の表面処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチック基材の表面を撥水化する方法は数多く提案されている。例えば、特開昭56-98475号公報には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素含有樹脂の被膜を物理的蒸着法により形成する方法が記載されているが、この方法では得られる被膜は、基材との密着性が不十分であり、耐久性に改善の余地があった。

【0003】 また、フッ素含有ガスの存在下で基材を低圧グロー放電処理し、表面にフッ素含有基を導入して撥水化させる方法〔高分子論文集、50、1（1993）〕が提案されているが、この方法では、表面処理された撥水層の厚さが極めて薄いため、湿度の高い環境下では容易に撥水性能が低下する恐れがあり、十分な耐久性は得られなかった。

【0004】 そこで、親水性の耐久性に優れた表面処理品を得る方法として、グラフト重合させる方法がある。この方法では、0.01～10 Torr程度の低い圧力でグロー放電プラズマにより基材表面を活性化した後、アクリルアミド等のモノマー溶液中でモノマーをグラフト重合させる方法が、後氏によって提案されている〔Macromolecules, 19, 1804 (1986)〕。

【0005】 しかしながら、この方法は、撥水化処理に適応されるという記載がなく、さらに、低い圧力でグロー放電プラズマを発生させるためには、容器は高価な真空チャンバーを必要とし、また真空排気装置を設置する必要があった。さらに、真空中で処理するため、大面積の基板を処理しようとするとき真空容器を大きくしなければならず、かつ、真空排気装置も大出力のものが要となる。従って、設備自体が非常に高価なものになるとい

which occurs contacting the surface treatment method of substrate which designates that it consists of second step which forms layer which includes fluorine in substrate surface as feature

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards surface treatment method of substrate.

[0002]

[Prior Art] Method which until recently, rendering water repellent does surface of plastic substrate is many proposed. method which forms coating of poly tetrafluoroethylene (PTFE) or other fluorine containing resin with physical vapor deposition method is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 56 - 98475 disclosure, but with this method as for coating which is acquired, the conformity of substrate was insufficient, there was a margin of improvement in durability.

[0003] In addition, substrate low pressure glow discharge treatment is done under existing of fluorine containing gas, the fluorine-containing group is introduced into surface and methox (Kobunshi Ronbunshu (0386-2186, KBRBA), 50, 1 (1993)) which rendering water repellent is done is proposed, but with this method, because thickness of the water-repellent film which surface treatment is done quite is thin, under environment where the humidity is high there was a possibility water repellent ability decreasing easily, it could not acquire sufficient durability.

[0004] Then, there is a method which graft polymerization is done as method which obtains surface-treated article which is superior in hydrophilic durability. With this method, with pressure where 0.01 to 10 Torr extent is low after activating substrate surface with glow discharge plasma, graft polymerization is done method which, has been proposed monomer in acrylamide or other monomer solution by Ikada person, [Macromolecules (0024-9297, MAMOBX), 19, 1804 (1986)].

[0005] But, this method, is not statement that, it is adapted to water repellent treatment, in order furthermore, to generate glow discharge plasma with low pressure, it was necessary for container to need expensive vacuum chamber, in addition to install the vacuum pumping equipment. Furthermore, in order to treat in vacuum, when it tries to treat the substrate of large surface area vacuum container must be enlarged, at same time, the vacuum pumping equipment those of high output become

う問題点があった。その上、吸水率の高いプラスチック基板の表面処理を行う場合は、真空引きに長時間を要し、処理品がコスト高になるという問題点もあった。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記欠点を解決するためになされたものであり、その目的は、プラスチック基材表面上に撥水性被膜を大気圧近傍の圧力下で形成することにより優れた撥水性能を付与すると共に、その撥水性能を長期間にわたって維持可能な基材の表面処理方法を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の基材の表面処理方法は、基材の表面にモノマーを付着させる第1の工程と、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生する放電プラズマを接触させ基材表面にフッ素を含む層を形成する第2の工程からなる。

【0008】上記基材としては、例えば、ポリエチレン、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルム又はプレートなどが挙げられる。これらの基材には、モノマーとの反応効率を向上させるために公知の方法によって、化学処理、コロナ放電処理、低圧グロー放電処理等の前処理が施されてもよい。

【0009】本発明の第1の工程では、上記基材の表面にモノマーを付着させる。上記モノマーとしては、プラズマ照射によりラジカルを発生しうる部分を分子内に有するものであれば特に制限はなく、例えば、2重結合や3重結合等の不飽和結合、過酸化結合、アゾ結合等を1つ以上含有するモノマーが好適に使用される。

【0010】このようなモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチルメタクリレート等が挙げられ、これらは単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。

【0011】上記のモノマーの中で、重合反応により厚

necessary. Therefore, there was a problem that facility itself becomes very expensive ones. When on that, surface treatment of plastic substrate where absorbed water is high is done, the lengthy is required in pulling a vacuum, there was also a problem that the processed article becomes high cost.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, it is something which can be done in order to solve the above-mentioned deficiency, object as water repelling ability which is superior by on plastic substrate surface forming water repellency coating under pressure of atmospheric pressure vicinity is granted, is to offer surface treatment method of sustainable substrate water repelling ability over long period.

[0007]

[Means to Solve the Problems] As for surface treatment method of substrate of this invention, in surface of substrate the monomer first step which deposits. In said substrate surface applying doing voltage between metal electrode, plasma discharge which occurs contacting, it consists of second step which forms the layer which includes fluorine in substrate surface.

[0008] As above-mentioned substrate, for example polyethylene, acrylic resin, polycarbonate, you can list polyethylene terephthalate or other resin film or plate etc. chemical treatment, corona treatment and low pressure glow discharge treatment or other preprocessing may be administered reaction efficiency of the monomer to these substrate, in order to improve by known method.

[0009] With first step of this invention, monomer it deposits in surface of the above-mentioned substrate. As above-mentioned monomer, if it is something which possesses the portion which can generate radical due to plasma illumination in intramolecular, there is not especially restriction, one or more monomer which is contained is used for example double bond and triple bond or other unsaturated bond, peroxidized bond and azo bond etc for ideal.

[0010] As this kind of monomer, you can list for example (meth)acrylic acid, (meth)acrylamide, sodium (meth)acrylate, the potassium acrylate, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, (meth)acrylonitrile, vinyl acetate, styrene, the penta deca fluoro octyl acrylate, trifluorochloroethylene and trifluoroethyl methacrylate etc, as for these even when being used with alone 2 kinds or more may be jointly used.

[0011] In above-mentioned monomer, hydrophobic monomer

い撥水層が形成可能な、不飽和結合を有する水性モノマーが特に好ましい。しかしながら、必ずしも疎水性である必要はなく、例えば、親水性モノマーを用いた場合でもプラズマ処理により該モノマーがフッ化されるため、基材表面に撥水層を形成することが可能である。

【0012】上記モノマーは、そのまま用いてもよいし、溶剤に溶かして用いてもよい。溶剤としては、モノマーの溶解性が高い有機溶剤を用いることができるが、沸点が低く、乾燥の容易なメタノール、エタノール、アセトン等の有機溶剤の使用が好ましい。これらの溶剤によって基材表面が著しく損傷を受ける場合は、水を用いてもよい。

【0013】上記モノマーを基材に付着させる方法としては、特に制限はなく、例えば、液体モノマー又はモノマー溶液を用いる場合は、液中に基材を浸漬する方法；刷毛等で基材表面に塗布する方法；スプレー等で吹きつける方法等が挙げられる。モノマー溶液や液体モノマーを用いて基材表面にモノマーを付着させる場合は、必要に応じて、基材に付着した溶剤を公知の方法で乾燥させてもよい。また、固体モノマーの粉末を用いる場合は、篩等を用いて基材表面に散布してもよい。

【0014】本発明の第2の工程では、第1の工程でモノマーを付着させた基材を、不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスの雰囲気中に置き、大気圧近傍の圧力下で、該基材表面に金属電極間に電圧を印加して発生する放電プラズマを接触させ基材表面にフッ素を含む層を形成する。

【0015】上記不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガスや窒素ガス等が挙げられ、これらは単独で使用されても二種以上が併用されてもよい。特に、不活性ガスのうち、ヘリウムガスは準安定状態の寿命が長く、処理用ガスの励起に都合がよいので好ましい。上記不活性ガスとしては、ヘリウム以外のものを用いる場合は、2体積%以下のアセトンやメタノール等の有機物蒸気や、メタン、エタン等の炭化水素ガスを混合して使用するのが好ましい。

【0016】上記フッ素含有ガスとしては、例えば、四フッ化炭素 ( $\text{CF}_4$ )、六フッ化炭素 ( $\text{C}_2\text{F}_6$ )、六フッ化プロピレン ( $\text{C}_3\text{F}_8$ )等のフッ化炭化水素ガス；一塩素化三フッ化炭素ガス ( $\text{CClF}_3$ )等のハロゲン化炭化水素ガス；六フッ化硫黄 ( $\text{SF}_6$ )等のフッ化硫黄化合物などが挙げられる。特に、これらのフッ素含有ガスの中で、四フッ化炭素、六フッ化炭素や六フッ化プロピレンは、安全性が高くフッ化水素等の有害なガスを生成しな

where thick water-repellent film is themoldable and unsaturated bond with polymerization reaction especially is desirable. But, because with plasma treatment said monomer fluoride it is done even withwhen always is not necessary to be hydrophobicity, uses for example hydrophilic monomer, it impossible to form water-repellent film in substrate surface.

[0012] It is possible to use above-mentioned monomer, that wa y and, meltingin solvent, it is possible to use. As solvent, organic solvent where solubility of monomer is high can beuse but boiling point is low, easy methanol of drying, use of ethanol and acetone or other organic solvent is desirable. When substrate surface receives damage considerably with these solvent, making use of water it is good.

[0013] There is not especially restriction above-mentioned monomer as themethod which deposits in substrate, when for example liquid monomer or monomer solution is used, method which soaks substrate in liquid; method which is applied to substrate surface with such as brush is blown with spray etc; it can list method which etc. When monomer it deposits in substrate surface making use of monomer solution and the liquid monomer, solvent which deposits in according to need and substrate dry it is good with known method. In addition, when powder of solid monomer is used, it is possible to spread to substrate surface making use of sieve etc.

[0014] With second step of this invention, monomer putting substrate which deposits, in atmosphere of mixed gas of inert gas and fluorine containing gas with the first step, under pressure of atmospheric pressure vicinity, in said substrate surface imparting the voltage between metal electrode and plasma discharge which occurs contacting it forms layer which includes fluorine in substrate surface.

[0015] As above-mentioned inert gas, you can list for example helium, neon, the argon, xenon or other rare gas and nitrogen gas etc, as for these even when being used with alone 2 kinds or more may be jointly used. Especially, among inert gas helium gas lifetime of metastable state to belong, because are convenient to excitation of gas for treatment, it is desirable. As above-mentioned inert gas, when anything except helium is used, mixing acetone and methanol or other organic substance vapor and methane and ethane or other hydrocarbon gas of the 2 vol% or less, it is desirable to use.

[0016] As above-mentioned fluorine containing gas, you can list for example carbon tetrafluoride ( $\text{CF}_4$ ), carbon hexafluoride ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ) and the hexafluoropropylene ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ) or other fluorinated hydrocarbon gas; one chlorination three fluorocarbon gas ( $\text{CClF}_3$ ) or other halogenated hydrocarbon gas; sulfur hexafluoride ( $\text{SF}_6$ ) or other sulfur fluoride compound etc. Especially, because in these fluorine containing gas, as for carbon tetrafluoride, carbon hexafluoride and the

いので好ましい。

【0017】上記不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合比は、用いられるガスの種類により適宜決定されるが、フッ素含有ガスの量が多くなると電圧を印加しても放電プラズマが発生し難くなるので、10体積%以下が好ましく、より好ましくは0.1～5体積%である。

【0018】上記不活性ガスとフッ素含有ガスとの混合ガスは、大気圧近傍の圧力である100～800Torrに保たれるが、実際には圧力調整が容易で、かつ装置が簡便になる、700～780Torrの圧力が好ましい。また、基材表面に放電プラズマを接触させて活性化するには、基材は加熱されても冷却されてもよく、室温に保たれていてもよい。

【0019】上記放電プラズマ処理に要する時間は印加電圧の大きさや使用されるガス及びモノマーの種類によって適宜決定される。

【0020】上記放電プラズマ処理により、モノマーが基材上で重合反応を起こしたり、モノマーが基材とグラフト反応することによってフッ素を含む層が形成され、基材に撥水性が付与される。このようにして形成されたフッ素含有層は、フッ素ガス存在下で基材を低圧グロー放電処理する場合に比べて厚くなり、また、基材とグラフト反応する場合には上記フッ素含有層と基材とが強く密着する。また、上記プラズマ放電処理によってフッ素が導入されることにより、優れた耐久性が得られる。

【0021】上記放電プラズマ処理で、基材表面に未反応のモノマーが残ったり、低分子量ホモポリマー等が生ずる場合には、必要に応じて、水や有機溶剤等で洗浄することにより除去可能である。

【0022】本発明の表面処理方法を、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、第1工程に使用される装置を示し、この装置は、電源部1、処理容器2、上部電極4及び下部電極5から構成されている。電源部1は、kHz台の周波数の電圧を印加可能であり、耐熱性の低い基材を処理する場合には、5～30kHzの低い周波数が好ましい。

【0023】上記放電プラズマの発生は、電圧を電極に印加することによって発生させるが、電界強度は、弱く

hexafluoropropylene, safety does not form hydrogen fluoride or other toxic gas highly, it is desirable.

[0017] As for proportion of above-mentioned inert gas and fluorine containing gas, it is decided appropriately by types of gas which is used, but when quantity of fluorine containing gas becomes many, imparting the voltage, because plasma discharge becomes difficult to occur, 10 vol% or less is desirable it is a more preferably 0.1 to 5 vol%.

[0018] Mixed gas of above-mentioned inert gas and fluorine containing gas is maintained at the 100 to 800 Torr which is a pressure of atmospheric pressure vicinity, but being actually pressure adjustment easy, at same time equipment becomes simple, pressure of the 700 to 780 Torr is desirable. In addition, when plasma discharge contacting, activating in substrate surface, the substrate may be cooled being heated, to room temperature to be maintained is possible.

[0019] Time when it requires in above-mentioned plasma discharge treatment is decided appropriately by types of size of applied voltage and gas and the monomer which are used.

[0020] With above-mentioned plasma discharge treatment, monomer on substrate, layer where polymerization reaction happens, includes fluorine monomer substrate and by the grafting reaction doing is formed, water repellency is granted to substrate. fluorine containing layer which was formed in this way under fluorine gas existing becomes thick in comparison with when low pressure glow discharge treatment it does substrate, in addition, when substrate and grafting reaction it does, above-mentioned fluorine containing layer and substrate stick to firm. In addition, durability which is superior due to fact that the fluorine is introduced by above-mentioned plasma discharge treatment, is acquired.

[0021] When from above-mentioned plasma discharge treatment, unreacted monomer remains in substrate surface, the low molecular weight homopolymer etc forms, it is a removable by washing with according to need, the water and organic solvent etc.

[0022] While surface treatment method of this invention, referring to drawing, you explain in detail. Figure 1 shows equipment which is used for 1st step, this equipment, is formed from power supply 1, treatment vessel 2, upper electrode 4 and bottom electrode 5. power supply 1 voltage of frequency of kHz order is applicable, when the substrate where heat resistance is low is treated, frequency where 5 to 30 KHz is low desirable.

[0023] Occurrence of above-mentioned plasma discharge occurs voltage by imparting doing in electrode, but as for electric field

なると処理に時間がかかり過ぎ、強くなる。アーク放電に移行する挙動を示すので、1~40kV/cm程度が好ましい。上記放電プラズマによる表面処理部（放電プラズマ発生部）3は、相対する電極4、5の間の空間である。

【0024】上記処理容器2は、耐熱ガラス製のものが使用されるが、電極との絶縁が保たれていれば、ステンレス、アルミニウム、銅、アルミニウム等の金属製であってもよい。この処理容器2内には、相対する一対の平行平板型の上部電極4と下部電極5とが配設されている。電極構造としては、平行平板型以外の、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型又は同軸円筒型であってもよく、複数の細線と平板からなるものであってもよい。上部電極4及び下部電極5の材質としては、ステンレス、真鍮、アルミニウム、銅等が挙げられる。

【0025】上記下部電極5の上部電極4に対向する側には、その電極全体を覆うように固体誘電体6が配置されている。電極の一部でも固体誘電体6で覆われていない部分があると、そこからアーク放電が起こるので好ましくない。また、上記固体誘電体6は、図1に示すように必ずしも、下部電極5に配置される必要はなく、上部電極4に配置されていてもよく、上部電極4と下部電極5の両方に配置されていてもよい。

【0026】上記固体誘電体6としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のプラスチック類； $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の金属酸化物単体やこれらの化合物が挙げられ、その形状は、シート状、フィルム状のいずれであってもよい。

【0027】上記固体誘電体6の厚みは、薄くなると電圧印加時に絶縁破壊が起こってアーク放電が発生し易くなり、厚くなると放電プラズマを発生するのに高電圧を要するので、0.05~4mmが好ましい。

【0028】上部電極4と下部電極5の間の距離は、固体誘電体6の厚み、基材7の厚み、印加電圧の大きさ、ガス流量等によって適宜決定されるが、小さくなると未使用のガスが多くなって非能率的となり、大きくなると放電プラズマの均一性が損なわれるので、1~30mmが好ましい。

【0029】上記基材7は、図1では固体誘電体6上に

strength, when it becomes weak, it is to be required for treatment too much, when it becomes strong, because the behavior which moves to arc discharge is shown, 1 to 40 kV/cm extent is desirable. surface treatment part (plasma discharge generating part) 3 due to above-mentioned plasma discharge, is space between electrode 4 and 5 which face.

[0024] As for above-mentioned treatment vessel 2, those of heat resistant glass make are used, but if insulating of electrode is maintained, it is possible to be a stainless steel, an aluminum, a copper and an aluminum or other metallic. upper electrode 4 and lower electrode 5 of parallel flat plate type of pair which faces are arranged inside this treatment vessel 2. As electrode structure, cylinder-opposing flat plate type other than parallel flat plate type, it is possible to be a sphere-opposing flat plate type, a hyperboloid-counter-flat plate type or a coaxial cylinder, to be a thin wire of plural and something which consists of flat sheet it is possible. As material of upper electrode 4 and lower electrode 5, you can list stainless steel, the brass, aluminum and copper etc.

[0025] In order to cover electrode entirely, solid dielectric 6 is arranged on side which opposes to upper electrode 4 of above-mentioned lower electrode 5. When there is a portion which even at portion of electrode is not covered with solid dielectric 6, because arc discharge happens from there, it is not desirable. In addition, above-mentioned solid dielectric 6, as shown in Figure 1, always, does not have necessity to be arranged in lower electrode 5, is possible to upper electrode 4 to be arranged, to both of upper electrode 4 and lower electrode 5 to be arranged is possible.

[0026] As above-mentioned solid dielectric 6, polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyethylene terephthalate (PET) or other plastic; you can list the  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  or other metal oxide unit and these compound, shape, may be whichever of sheet and film.

[0027] As for thickness of above-mentioned solid dielectric 6, when it becomes the thin, insulation breakdown happening at time of applying voltage, arc discharge is likely to occur, when it becomes thick, because high voltage is required in order to generate plasma discharge, 0.05 to 4 mm is desirable.

[0028] Distance between upper electrode 4 and lower electrode 5 is decided appropriately the thickness of solid dielectric 6, thickness of substrate 7, by size and gas flow etc of applied voltage, but when it becomes small, unused gas becoming many to become inefficient, when it becomes large, because the uniformity of plasma discharge is impaired, 1 to 30 mm is desirable.

[0029] Because above-mentioned substrate 7 with Figure 1 is a

配置されているので、その片面（図では上面のみ）がプラズマ放電処理されるが、基材7の両面にプラズマ放電処理を必要とする場合は、上部電極4と下部電極5の間の表面処理部3に浮かせた状態で放電プラズマを接触させればよい。

【0030】上記放電プラズマ処理時には、フッ素含有ガスはガス導入管8を経て多孔構造の上部電極4から、不活性ガスはガス導入管9から、それぞれ表面処理部3に供給される。なお、上部電極4が多孔構造を有すると、フッ素含有ガスを表面処理部3に均一に供給することが可能となり、均一な放電プラズマを接触させることができるので好ましいが、表面処理部3にフッ素含有ガス及び不活性ガスを攪拌しながら供給したり、前記ガスを高速で基材7に吹きつけながら供給することにより、均一な供給が可能であれば、必ずしも多孔構造である必要はない。

【0031】上記フッ素含有ガス及び不活性ガスは、マスフローコントローラー（図示しない）によって、流量が制御されており、過剰のガスは排出口10から排出される。なお、処理容器2内にフッ素含有ガス及び不活性ガスを導入する際には、該容器2内に残存する空気を排気口11から排出するのが好ましい。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例に基いて説明する。

（実施例1）

<第1の工程> 100mm□×50μm厚のポリエチレンフィルム（積茂包装社製「II-F」、接触角91度）基材7を市販のコロナ放電処理装置（春日電機社製、形式「HFSS-103」）で30kVの電圧を印加して15秒間コロナ放電処理した後、この上に70重量%のメタクリル酸メチルのメタノール溶液を噴霧し、室温で放置して溶剤を乾燥させた。

【0033】<第2の工程> 図1に示した装置（金属電極80mmφ）において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ1mm、120mm□のポリフルオロエチレンを装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、CF<sub>4</sub>ガスを流量10sccmでガス導入管8から、Heガスを流量990sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、760Torrの大気圧とした。その後、15kHz、5.1kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材7表面にフッ素含有層を形成した。なお、

ranged on the solid dielectric 6, one surface (In figure top surface) is done plasma discharge treatment, but when plasma discharge treatment is needed in both sides of substrate 7, if surface treatment part 3 between upper electrode 4 and the bottom electrode 5 with floated state plasma discharge it should have contacted.

【0030】 As for fluorine containing gas passing by gas inlet tube : from upper electrode 4 of porous structure, as for inert gas from gas inlet tube 9, it is supplied to surface treatment part 3 respectively at time of above-mentioned plasma discharge treatment. furthermore, upper electrode 4 has porous structure when, fluorine containing gas to become possible to supply to uniform in surface treatment part 3, because uniform plasma discharge it can contact, it is desirable, but while agitating the fluorine containing gas and inert gas to surface treatment part 3, while supplying, blowing the aforementioned gas to substrate 7 with high speed if uniform feed is possible by supplying, it is not necessary to be a porous structure always.

【0031】 As for above-mentioned fluorine containing gas and inert gas, flow is controlled by mass flow controller (unshown), ga of excess is discharged from the outlet 10. Furthermore, when introducing fluorine containing gas and inert gas into the treatment vessel 2, it is desirable to discharge air which remains inside the said container 2 from exhaust port 11.

【0032】

【Working Example(s)] Below, this invention is explained on basis of Working Example.

(Working Example 1)

<First step> After imparting doing voltage of 30 kV with commercial corona treatment equipment (Kasuga Electric Works Ltd (DB 69-060-1398) supplied and form "HF SS- 103"), the 15 second corona treatment doing polyethylene film (Product Hishi packing supplied "II-F", contact angle 9 one time) substrate 7 of 100 mm square X 50 μm thick, spraying it did the methanol solution of methyl methacrylate of 70 weight% on this, it left with room temperature and dried solvent.

【0033】 <Second step> it set distance of upper electrode 4 and bottom electrode 5 which face to the 5 mm in equipment (metal electrode 80 mm diameter) which is shown in Figure 1, it arranged the substrate 7 which was treated on bottom electrode 5 which mounts poly fluoroethylene of thickness 1 mm and 120 mm square, with first step, to 1 Torr the exhaust did with oil rotary pump. Next, CF<sub>4</sub> gas, with flow 10 sccm from gas inlet tube 8, with flow 990 sccm respectively from gas inlet tube 9 it introduced He gas into container 2, made atmospheric pressure of 760 Torr. after that, applying it did voltage of 15 KHz and the 5.1 kV in electrode and 20 second left, formed



電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。

#### [0034] (実施例2)

<第1の工程> 100mm□×50μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ社製「ルミラーT50」、接触角70度)基材7上に、メタクリル酸メチルを刷毛で塗布した。

<第2の工程> 図1に示した装置(金属電極80mmφ)において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ2mm、120mm□の石英ガラスを装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1 Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガスを流量5 sccmでガス導入管8から、Heガスを流量995 sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、760 Torrの大気圧とした。その後、15 kHz、5.5 kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材表面にフッ素含有層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。

#### [0035] (実施例3)

<第1の工程> 100mm□×3mm厚のポリカーボネート板(旭硝子社製「レキサン」、接触角67度)基材上に、アクリルアミドの粉体を篩を用いて板表面を覆うようにまぶした。

<第2の工程> 図1に示した装置(金属電極80mmφ)において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を7mmに設定し、厚さ2mm、120mmφのTiO<sub>2</sub>焼結体を装着した下部電極5上に、第1の工程で処理された基材7を配置し、1 Torrまで油回転ポンプで排気した。次いで、CF<sub>4</sub>ガスを流量10 sccmでガス導入管8から、Heガスを流量990 sccmでガス導入管9から容器2内にそれぞれ導入し、760 Torrの大気圧とした。その後、15 kHz、3 kVの電圧を電極に印加し20秒間放置し、基材7表面にフッ素含有層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。

[0036] (比較例1) 図1に示した装置(金属電極80mmφ)において、相対する上部電極4と下部電極5との距離を5mmに設定し、厚さ1mm、120mm□のポリテトラフルオロエチレンを装着した下部電極5

fluorine containing layer in the substrate 7 surface. Furthermore, light emission of plasma discharge was observed attendant upon voltage application.

#### [0034] (Working Example 2)

<First step> On polyethylene terephthalate film (Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) supplied "Lumirror T50", contact angle 70 degrees) substrate 7 of 100 mm square X 50 mm thick, methyl methacrylate was applied with the brush.

<Second step> it set distance of upper electrode 4 and bottom electrode 5 which face to the 5 mm in equipment (metal electrode 80 mm diameter) which is shown in Figure 1, it arranged the basic material 7 which was treated on bottom electrode 5 which mounts quartz glass of the thickness 2 mm and 120 mm square, with first step, to 1 Torr exhaust did with the oil rotary pump. Next, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> gas, with flow 5 sccm from gas inlet tube 8, with flow 995 sccm respectively from gas inlet tube 9 it introduced He gas into container 2, made atmospheric pressure of 760 Torr. after that, imparting it did voltage of 15 KHz and the 5.5 kV in electrode and 20 second left, formed fluorine containing layer in the basic material surface. Furthermore, light emission of plasma discharge was observed attendant upon voltage application.

#### [0035] (Working Example 3)

<First step> In order on polycarbonate plate (Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) supplied "Lexan", contact angle 67) substrate of 100 mm square X 3 mm thickness, to cover sheet surface the powder of acrylamide making use of sieve, it covered

<Second step> it set distance of upper electrode 4 and lower electrode 5 which face to the 7 mm in equipment (metal electrode 80 mm diameter) which is shown in Figure 1, it arranged the basic material 7 which was treated on lower electrode 5 which mounts TiO<sub>2</sub> sinter of the thickness 2 mm and 120 mm diameter, with first step, to 1 Torr exhaust did with the oil rotary pump. Next, CF<sub>4</sub> gas, with flow 10 sccm from gas inlet tube 8, with flow 990 sccm respectively from gas inlet tube 9 it introduced He gas into container 2, made atmospheric pressure of 760 Torr. after that, applying it did voltage of 15 KHz and the 3 kV in electrode and 20 second left, formed fluorine containing layer in the basic material 7 surface. Furthermore, light emission of plasma discharge was observed attendant upon voltage application.

[0036] (Comparative Example 1) it set distance of upper electrode 4 and lower electrode 5 which face to the 5 mm in equipment (metal electrode 80 mm diameter) which is shown in Figure 1, on lower electrode 5 which mounts

上に、ポリエチレンフィルム（積茂包装社製「II-F」、接触角 91 度）を配置し、1 Torr まで油回転ポンプで排気した。次いで、 $CF_4$  ガスを流量 10 sccm でガス導入管 8 から、He ガスを流量 990 sccm でガス導入管 9 から容器 2 内にそれぞれ導入し、760 Torr の大気圧とした。その後、15 kHz、5.1 kV の電圧を電極に印加し 20 秒間放置し、基材表面にフッ素含有層を形成した。なお、電圧印加に伴って放電プラズマの発光が観察された。

【0037】上記実施例及び比較例で使用された基材及び実施例及び比較例で得られたフッ素含有層を有する基材につき接触角を測定し、その測定結果を表 1 に示した。接触角の測定には、2 mm の水滴を 1 cm 間隔で滴下し、協和界面科学社製「接触角測定装置（商品名：CA-D）」を使用し、静的接触角を測定した。尚、静的接触角の測定は、フッ素含有層の形成直後及び 60 °C 水中で 7 日間放置後にそれぞれ測定した。

【0038】

【表 1】

	基 材	モノマー	混合ガス (体積%)	接触角 (度)	
				直後	7日後
実 施 例	1 ポリエチレン	メタクリル酸 メチル	$CF_4/He$ (1/99)	109	103
	2 ポリエチレン テレフタレート	メタクリル酸 メチル	$C_2F_4/He$ (0.5/99.5)	107	100
	3 ポリカーボネート	アクリル アミド	$CF_4/He$ (1/99)	104	98
比較例 1	ポリエチレン	—	$CF_4/He$ (1/99)	100	88

【0039】

【発明の効果】本発明の基材の表面処理方法の構成は、上述の通りであり、プラスチック基材表面上に大気圧近傍の圧力下で優れた撥水性を有するフッ素含有層を形成することができ、その撥水性能が長期間にわたって維持されるので、プラスチック成形体の防汚性向上のための表面処理や接着剤との離型層、防水フィルム、両具等の撥水層の形成法として好適に用いられる。

polytetrafluoroethylene of thickness 1 mm and 120 mm square, it arranged polyethylene film (Product Hishi packing supplied "II-F", contact angle 9 one time), to 1 Torr exhaust did with oil rotary pump. Next,  $CF_4$  gas, with flow 10 sccm from gas inlet tube 8, with flow 990 sccm respectively from gas inlet tube 9 it introduced He gas into container 2, made atmospheric pressure of 760 Torr. after that, applying it did voltage of 15 KHz and the 5.1 kV in electrode and 20 second left, formed fluorine containing layer in the substrate surface. Furthermore, light emission of plasma discharge was observed attendant upon voltage application.

[0037] Contact angle was measured concerning substrate which possesses fluorine containing layer which is acquired with substrate and Working Example and Comparative Example which are used with above-mentioned Working Example and Comparative Example, measurement result was shown in Table 1. water drop of 2 mm was dripped to measurement of contact angle, with the 1 cm interval, Kyowa Interface Science Co. Ltd. (DB 69-270-5080) supplied "contact angle measurement equipment (tradename: CA-D)" was used, static contact angle was measured. Furthermore measurement of static contact angle immediately after forming fluorine containing layer and at 60 °C underwater measured respectively after 7 day leaving.

【0038】

[Table 1]

【0039】

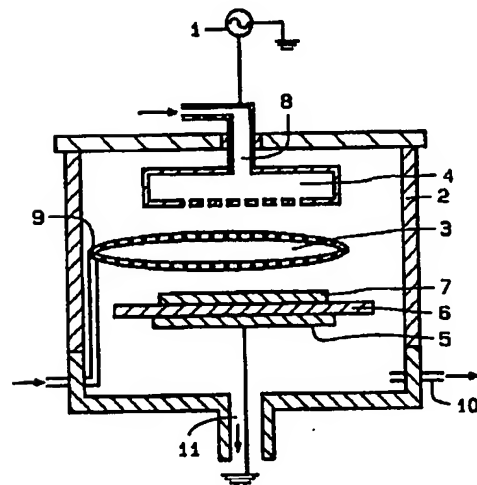
[Effects of the Invention] Constitution of surface treatment method of substrate of this invention to be above-mentioned sort, it to be possible to form fluorine containing layer which possesses water repellency which on plastic substrate surface is superior under pressure of the atmospheric pressure vicinity because water repelling ability it is maintained over long period, it is used for ideal surface treatment for antifouling property improvement of plastic molding and the mold release layer of adhesive, as forming method of waterproof film and

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の表面処理方法の第 2 の工程で使用される装置を示す概要図である。

## 【符号の説明】

- 1 電源
- 2 耐熱性ガラス容器
- 3 表面処理部
- 4 上部電極
- 5 下部電極
- 6 固体誘電体
- 7 基材
- 8、9 ガス導入管
- 10 排出口
- 11 排気口



【図 1】

## [Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a conceptual diagram which shows equipment which is used with second step of the surface treatment method of this invention.

## [Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 power supply
- 2 heat resistance glass container
- 3 surface treatment part
- 4 upper electrode
- 5 lower electrode
- 6 solid dielectric
- 7 substrate
- 8, 9 gas inlet tube
- 10 outlet
- 11 air outlet

[Figure 1]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**